

IV.

Untersuchungen über Ilmenium, Niobium
und Tantal.

Von

R. Hermann.

Bereits vor längerer Zeit habe ich Untersuchungen über die tantalähnlichen Säuren des Aeschynits und Ytterilmenits mitgetheilt und theils damals, theils später, bei Gelegenheit der Untersuchungen der Tantalzerze, angegeben, dass die Säure des Aeschynits grosse Aehnlichkeit mit Niobsäure habe, sich aber doch durch ein viel geringeres spec. Gewicht und eine etwas andere Zusammensetzung ihrer Natronsalze von der Niobsäure unterscheide; die Säure des Ytterilmenits sei aber ganz verschieden von der Niobsäure, weshalb ich das in dieser Säure enthaltene Metall Ilmenium nannte. Als *später* H. Rose seine Untersuchungen über das Pelopium bekannt machte, erkannte ich, dass die Ilmensäure grosse Aehnlichkeit mit Pelopsäure habe, dass aber ihr spec. Gewicht viel niedriger sei und dass deshalb diese Substanzen auch nicht identisch sein könnten. Es schien mir übrigens möglich, dass diese Verschiedenheiten durch Beimengung von Tantalsäure zu den Säuren des Columbits von Bodenmais bewirkt werden könnten. Diese Unsicherheiten liessen sich nur durch fortgesetzte Untersuchungen und Aufsuchung von Methoden beseitigen, mit deren Hülfe die verschiedenen tantalähnlichen Substanzen getrennt werden konnten. Anfänglich fehlte mir aber zu dieser Arbeit ein hinreichender Vorrath von Columbit von Bodenmais und als ich später dieses Mineral in ausreichender Menge durch die Güte des Hrn. Prof. H. Rose und des Herrn Oberbergrath Fuchs erhielt, war Mangel an Zeit die Veranlassung, dass diese schwierigen Untersuchungen länger hinausgeschoben werden mussten, als mir lieb war.

Ich habe mich bei dieser neuen Reihe von Untersuchungen vorzugsweise mit den metallischen Säuren des

Tantalits von Kimito, des Columbits von Bodenmais, des Samarskits und Aeschynits vom Ilmengebirge beschäftigt.

Bei der Prüfung des Columbits von Bodenmais auf einen Gehalt an Tantalsäure ergab es sich, dass derselbe diese Substanz nicht enthalte. Das Tantalchlorid verhält sich nämlich gegen Salzsäure ganz anders, wie die Chloride der anderen tantalähnlichen Metalle. Das Tantalchlorid wird durch Salzsäure zersetzt und Tantalsäure abgeschieden, während die Chloride der anderen tantalähnlichen Metalle von Salzsäure ohne alle Zersetzung gelöst werden. Ausserdem habe ich den Grund der Verschiedenheit der Säure des Aeschynits von der aus Columbit von Bodenmais abgeschiedenen Niobsäure aufgefunden. Die Säure des Aeschynits ist nämlich keine Niobsäure, sondern eine der Niobsäure in ihren Eigenschaften sehr ähnliche und ihr äquivalent zusammengesetzte Sauerstoffverbindung des Ilmeniums. Im Samarskit ist, neben Ilmensäure, dieselbe Substanz enthalten. Auch kann Ilmensäure in die Säure des Aeschynits umgebildet werden, wenn man mit ihr weisses Chlorid darstellt und dieses durch Wasser zersetzt. Die auf diese Weise aus Ilmensäure dargestellte Säure verhält sich in jeder Beziehung wie die Säure des Aeschynits. Ilmenium bildet also, eben so wie Niobium, zwei verschiedene Chloride, ein gelbes und ein weisses. Die dem gelben Chloride äquivalente Säure ist die bisher von mir Ilmensäure genannte Substanz. Sie verhält sich sehr ähnlich, wie die aus dem gelben Chloride des Niobiums dargestellte und bisher Pelopsäure genannte Säure. Die dem weissen Chloride des Ilmeniums äquivalente Säure ist die tantalähnliche Säure des Aeschynits und verhält sich sehr ähnlich wie Niobsäure.

Es ist jetzt vor Allem nöthig, sich über die stöchiometrische Constitution und Nomenclatur der verschiedenen Oxyde der tantalähnlichen Metalle zu verständigen. Wir haben daher zu untersuchen, zu welcher Oxydationsreihe der Metalle die tantalähnlichen Säuren gehören.

Es ist bereits früher nachgewiesen worden, dass die im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen der tantalähnlichen Säuren homöomorph mit Verbindungen der Titan-

säure und Wolframsäure seien. Pyrochlor, Mikrolith und Pyrrhit haben die Form des Perowskits und Columbit, Samarskit, Ytterilmenit und Polykras haben die Form von Mengit und Polymignit. Eben so werden in verschiedenen Mineralien die tantalähnlichen Säuren durch Titansäure und Zinnsäure vertreten. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass die tantalähnlichen Substanzen zur Oxydationsreihe des Zinns und Titans gehören. Aber es giebt auch Verbindungen von tantalähnlichen Säuren, die homöomorph mit Verbindungen der Wolframsäure sind; denn Columbit hat die Form von Wolfram und Fergusonit die von Scheelit.

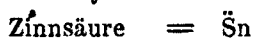
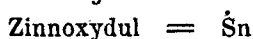
Eben so werden in vielen Mineralien die tantalähnlichen Säuren durch Wolframsäure vertreten. Da nun, nach den bisherigen Annahmen, die Oxydationsreihen des Wolframs und Titans verschieden sind, so würden die erwähnten Erscheinungen im Widerspruche mit den Lehren der Wissenschaft stehen, nach welchen die tantalähnlichen Säuren nicht gleichzeitig als isomorph mit Titansäure und Wolframsäure betrachtet werden können. Dieser anscheinend unlösliche Widerspruch wird aber gehoben, wenn man die Atomgewichte von Wolfram und Molybdän auf die Hälfte herabsetzt und die Säuren dieser Metalle, eben so wie die Tantsäure ($\tilde{T}a$) nach den Formeln \tilde{W} und \tilde{Mo} zusammengesetzt betrachtet.

Bei den tantalähnlichen Metallen lassen sich bis jetzt vier verschiedene Oxydationsstufen nachweisen. Nämlich braune Oxyde, die bei der Einwirkung von Zink auf Lösungen von Niobsäure und Ilmensäure entstehen. Ferner zwei Säuren, die auf ein Atom Metall 1,5 und 2 Atome Sauerstoff enthalten, und beim Tantal noch ein Oxyd, welches auf 5 Atome Metall 6 Atome Sauerstoff enthält. Ausserdem kommen beim Niobium und Ilmenium noch graue Oxyde vor, die bei Einwirkung von reducirenden Substanzen, namentlich Wasserstoff, Kohlenoxyd, Salmiak u. s. w. auf die glühenden tantalähnlichen Säuren entstehen. Die Natur dieser grauen, manchmal auch blau gefärbten Oxyde ist aber noch nicht hinreichend aufge-

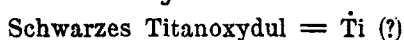
klärt, um hier berücksichtigt werden zu können. Sie sind offenbar ähnlich zusammengesetzt, wie die blauen Oxyde des Molybdäns und Wolframs, nämlich salzähnliche Verbindungen der höheren Oxydationsstufen der tantalähnlichen Metalle mit ihren niedrigeren.

Unter der Voraussetzung, dass das Atomgewicht des Wolframs und Molybdäns nur halb so gross sei, als bisher angenommen wurde, erhält man folgende Oxydationsreihen der zur Tantal-Gruppe gehörenden Metalle.

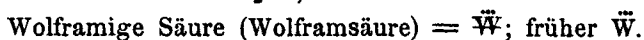
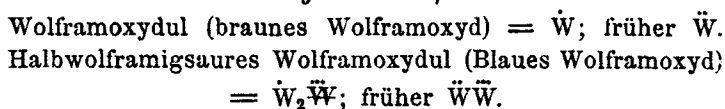
1. *Oxyde des Zinns.*



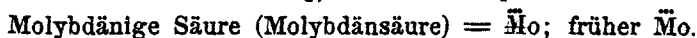
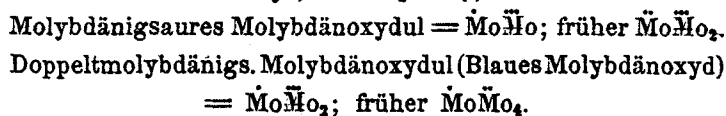
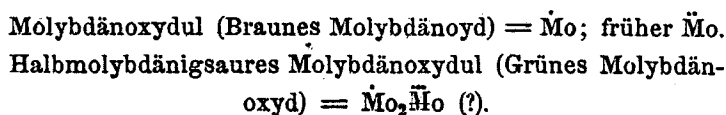
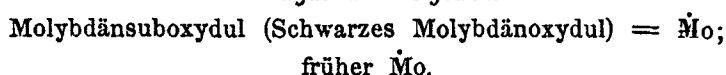
2. *Oxyde des Titans.*



3. *Oxyde des Wolframs.*



4. *Oxyde des Molybdäns.*



5. *Oxyde des Tantals.*



6. *Oxyde des Niobiums.*Nioboxydul = $\text{Nb} (?)$.Niobige Säure (Pelopsäure) = Nb .Niobsäure = Nb .7. *Oxyde des Ilmeniums.*Ilmenoxydul = $\text{Il} (?)$.Ilmenige Säure = Il .Ilmensäure (Säure des Aeschynits) = Il .

Die verschiedenen Verbindungen von Niobium und Ilmenium sind einander ausserordentlich ähnlich. Dies ist auch der Grund, weshalb sich sogar H. Rose, der sich bereits so vielfältig mit diesen Substanzen beschäftigt hat, zu meinem grossen Bedauern bis jetzt noch nicht von der Existenz des Ilmeniums hat überzeugen können. Es ist daher um so nöthiger, wiederholt auf die charakteristischen Unterschiede der verschiedenen Verbindungen der tantalähnlichen Metalle aufmerksam zu machen und sie noch schärfer in's Auge zu fassen.

Specifische Gewichte der tantalähnlichen Säuren.

Der Unterschied der specifischen Gewichte der tantalähnlichen Säuren ist sehr bedeutend, und da er zu gleicher Zeit leicht zu constatiren ist, so bietet er ein wichtiges Merkmal der verschiedenen Natur dieser Substanzen dar.

Es betragen nämlich die specifischen Gewichte von:

Tantaliger Säure (Ta) = 7,02—8,26.Niobiger Säure (Pelopsäure) (Nb) = 5,49—6,72.Niobsäure (Nb) = 4,66—5,26.Ilmeniger Säure (Il) = 4,80—5,00.Ilmensäure (Il) aus Samarskit = 4,02.

do. aus Aeschynit = 3,95—4,20.

Löthrohrverhalten der tantalähnlichen Säuren.

Die tantalige Säure giebt mit den Flüssen, sowohl in in der äusseren als inneren Flamme, farblose Gläser. Die niobige Säure (Pelopsäure) löst sich in der äusseren Flamme

reichlich in Phosphorsalz zu einem farblosen Glase auf. Bei stärkerer Sättigung wird die Perle opalisirend und nimmt dann in der innern Flamme eine bräunliche Färbung an.

Die ilmenige Säure verhält sich ganz ähnlich wie die niobige Säure. Nur löst sie sich schwieriger auf und die bräunliche Färbung der gesättigten Perle in der innern Flamme ist schwächer und oft kaum bemerkbar. Von der tantaligen Säure lässt sich die ilmenige Säure vor dem Löthrohre leicht dadurch unterscheiden, dass in den Gläsern schwimmende ungelöste Partien der ilmenigen Säure in der innern Flamme sogleich eine dunkelgraue Färbung annehmen, während die tantalige Säure weiss bleibt.

Die Niobsäure löst sich im Phosphorsalz reichlich zu einer in der äussern Flamme farblosen Perle. In der innern Flamme wird das Glas violett, bei Ueberschuss von Säure rein blau (H. Rose).

Ilmensäure wird von Phosphorsalz reichlich gelöst zu einer in der äussern Flamme farblosen Perle. In der innern Flamme wird dieselbe bei Ueberschuss von Säure intensiv braun und so dunkel, dass sie undurchsichtig wird. In keinem Falle habe ich mit reiner Ilmensäure ein blaues Glas erhalten können.

Verhalten der tantalähnlichen Säuren zu Galläpfeltinctur und eisenblausaurem Kali.

Wenn man die krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren in Wasser löst, dazu genannte Reagentien und hierauf Salzsäure in Ueberschuss setzt, so entstehen folgende Erscheinungen:

Die mit Galläpfeltinctur versetzten Flüssigkeiten geben Niederschläge, die folgende Farben zeigen:

tantalige Säure gelb;

niobige Säure orange;

Niobsäure ziegelroth;

ilmenige Säure licht rothbraun;

Ilmensäure rothbraun, wie Eisenoxyd.

Die mit eisenblausaurem Kali in Ueberschuss versetzten Lösungen der Natronsalze der tantalähnlichen

Säuren bleiben nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure anfänglich ganz klar. Die Flüssigkeiten zeigen aber folgende Färbungen:

tantalige Säure	schwefelgelb;
niobige Säure	} dunkelbraunroth, fast so dunkel wie rother Wein.
Niobsäure	
ilmenige Säure	
Ilmensäure	

Nach einiger Zeit trüben sich die Flüssigkeiten und es setzen sich Niederschläge ab, deren Farbe ist:

tantalige Säure	schwefelgelb;
niobige Säure	} braun in verschiedenen Nüancen und zwar niobige Säure am hell- sten, Ilmensäure am dunkelsten gefärbt.
Niobsäure	
ilmenige Säure	
Ilmensäure	

Verbindungen der tantalähnlichen Metalle mit Chlor.

Tantal verbindet sich nur in einer Proportion mit Chlor zu Ta_2Cl_3 . Das reine tantalige Chlorid sublimirt in gelben Prismen, die beim Erwärmen leicht schmelzen und nach dem Erkalten wieder krystallisiren.

Niobiges und ilmeniges Chlorid haben eine gleiche stöchiometrische Constitution wie tantaliges Chlorid und auch eine ganz ähnliche äussere Beschaffenheit. Beide bilden gelbe Prismen, die in der Wärme leicht zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen und beim Erkalten wieder krystallisiren.

Niob- und Ilmenchlorid sind nach den Formeln $NbCl_3$ und $IlCl_3$ zusammengesetzt. Sie erscheinen gewöhnlich als weisse schwammige Massen. Wenn sie aber bei stärkerer Hitze sublimirt werden, so krystallisiren sie in seiden-glänzenden weissen Prismen.

Die Verbindungen des Niobiums und Ilmeniums mit Chlor sind alle leicht löslich in warmer concentrirter Salzsäure. Zink färbt diese Lösungen sogleich braun und schlägt nach längerer Einwirkung braune Flocken aus diesen Lösungen nieder, die ich für Oxydul halte. Nach Entfernung des Zinks nehmen diese braunen Niederschläge

aus der Luft rasch Sauerstoff auf und werden wieder weiss.

Ganz verschieden verhält sich tantaliges Chlorid. Dasselbe wird nämlich von Salzsäure zerlegt, indem sich der grösste Theil des Tantals als weisser Niederschlag von tantaliger Säure abscheidet. In der Salzsäure bleibt nur eine sehr geringe Menge von tantaliger Säure gelöst, die durch Zink nicht reducirt, sondern nach längerer Einwirkung des Zinks und nach Sättigung der Säure in weissen Flocken von tantaliger Säure abgeschieden wird.

Bei der Darstellung der gelben Chloride von Niobium und Ilmenium kann man ganz der Vorschrift folgen, die H. Rose für die Bereitung des gelben Niobchlorids gegeben hat. Es ist dabei unerlässlich, dass man die Einwirkung von atmosphärischer Luft und von Wasserdämpfen so viel wie möglich ausschliesst. Letztere zersetzen die gelben Chloride sogleich in Salzsäure und niobige und ilmenige Säure. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft dagegen oxydirt die gelben Chloride bei höherer Temperatur sogleich zu Acichloriden und scheidet dabei weisse Chloride ab. Die gelben Chloride können daher nicht unter Einfluss von atmosphärischer Luft sublimirt werden; diese Operation muss stets in einem Strome von trockenem und ganz reinem Chlorgas vorgenommen werden.

Die Darstellung des gelben Tantalchlorids ist weniger schwierig, da dasselbe durch den Sauerstoff der Luft nicht zersetzt wird. Man reibe 1 Theil tantalige Säure mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Kohle und etwas Zucker recht innig zusammen und glühe dieses Gemenge in einem bedeckten Tiegel gut aus. Die poröse Kohle bringe man in ein Porcellanrohr und glühe dasselbe zur Entfernung aller Feuchtigkeit zuerst in einem Strome von Kohlensäure und wenn sich keine Feuchtigkeit mehr zeigt, in Chlorgas. Die Operation ist beendet, wenn sich keine Dämpfe von Tantalchlorid mehr bilden. Im kalten Ende des Porcellanrohres findet man einen gelben Anflug, der ein Gemenge von gelbem tantaligen Chloride und Tantalacichlorid ist. Die Bildung von Acichlorid lässt sich nämlich bei diesen Operationen nie ganz vermeiden, weil die Kohle Wasserstoff enthält, der

mit dem Sauerstoffe der tantaligen Säure während der Einwirkung des Chlors Wasser bildet, welches einen Theil der gebildeten Chloride zersetzt. Jenes Gemenge von gelbem tantaligen Chloride und Acichlorid bringe man in ein, an einem Ende verschlossenes geräumiges Glasrohr und erhitze es. Dabei sublimirt sich ganz reines tantaliges Chlorid, theils in gelben Prismen, theils in gelben Tropfen, die nach dem Erkalten ebenfalls in gelben Prismen krystallisiren. Das früher von mir untersuchte Tantalchlorid, mit 40,0 p. C. Chlor, war jenes Gemenge von Tantalchlorid und Acichlorid. Es war mir nämlich damals noch unbekannt, dass sich beim Glühen eines Gemenges von Tantalssäure und Kohle in Chlorgas Acichlorid bilden könne und ist es mir erst später gelungen, durch Sublimation jenes Gemenges reines Tantalchlorid mit einem Gehalte von 50,66 p. C. Chlor darzustellen.

Die weissen Chloride von Niobium und Ilmenium können ganz so wie das tantalige Chlorid dargestellt werden. Im kalten Ende des Porcellanrohrs sublimirt sich ein Gemenge von gelbem und weissem Chloride und von Acichlorid. Man bringe dasselbe in ein an einem Ende verschlossenes geräumiges Glasrohr und erhitze anfänglich nur schwach. Dabei sublimirt sich zuerst gelbes Chlorid. Wenn sich kein gelbes Chlorid mehr zeigt, so schiebe man ein zweites engeres, an beiden Enden offenes Glasrohr in das erstere und erhitze das Gemenge von Neuem. Es entwickelt sich jetzt bloß weisses Chlorid, das sich in dem zweiten Rohre anfänglich im amorphen schwammigen Zustande, später, bei stärkerer Erhitzung des Gemenges, im krystallisirten Zustande, als seidenglänzende Prismen absetzt. Die dem Gemenge ursprünglich beigemischten zum Theil auch aus einem Theile der gelben Chloride durch den Sauerstoff der Luft neu gebildeten Acichloride bleiben bei dieser Operation als ein graues Pulver zurück.

Die Analyse der Chloride der tantalähnlichen Metalle wird wie folgt ausgeführt. Das durch Sublimation gereinigte Chlorid wird in dem Glasrohre, in dem die Sublimation kurz vor der Analyse vorgenommen, und nachdem der das Acichlorid enthaltende Theil der Röhre abge-

schnitten worden war, gewogen. Hierauf schütte man dasselbe in eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron und dampfe es mit dieser Lösung ein. Die eingetrocknete Salzmasse wird wieder in Wasser gelöst und zuerst mit Salpetersäure und dann mit Ammoniak übersättigt und die ungelöste tantalähnliche Säure abfiltrirt. Die filtrirte alkalische Flüssigkeit wird wieder mit Salpetersäure übersättigt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Das Gewicht des gefällten Chlorsilbers giebt das Aequivalent des in dem untersuchten Chloride enthaltenen Chlors, das von dem Gewichte des Chlorids abgezogen, das Gewicht des in ihm enthaltenen Metalls giebt.

Wollte man anders verfahren, nämlich die Chloride mit Wasser, statt mit Natronlösung zersetzen, so entsteht der Uebelstand, dass die abgeschiedenen tantalähnlichen Säuren nicht ganz unlöslich in Wasser sind und auch durch Ammoniak nicht vollständig abgeschieden werden. Sie ähneln in diesem Zustande der aus Chlorsilicium abgeschiedenen Kieselsäure. Aber durch Eindampfen einer Lösung von überschüssigem doppelt-kohlensauren Natron gehen die tantalähnlichen Säuren in den unlöslichen Zustand über.

Die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen der tantalähnlichen Metalle mit Chlor ist bei gleicher stöchiometrischer Constitution sehr merklich verschieden, woraus hervorgeht, dass auch die Atom-Gewichte von Tantal, Niobium und Ilmenium verschieden sind.

Es enthielten nämlich:

Tantaliges Chlorid (Ta_2Cl_3):	Tantal	49,34,	Chlor	50,66
Niobiges „ (Nb_2Cl_3):	Niobium	59,165,	„	40,835
Ilmeniges „ (Il_2Cl_3):	Ilmenium	57,56,	„	42,44
Niobchlorid ($NbCl_2$):	Niobium	51,82,	„	48,18
Ilmenchlorid ($IlCl_2$):				
a) aus Samarskit:	Ilmenium	49,74,	„	50,26,
b) „ Aeschynit:	„	49,76,	„	50,24,
c) „ Fluor-Pyrochlor:	„	49,87,	„	50,03.

Natronsalze der tantalähnlichen Säuren.

Die krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren erhält man durch Schmelzen der Säuren mit überschüssigem Natronhydrat, Lösen der geschmolzenen Masse in möglichst wenig kochendem Wasser und Abkühlen der heiss filtrirten Lösung unter Abschluss von Luft.

Die so erhaltenen krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren haben unter einander die grösste Aehnlichkeit. Sie bilden gewöhnlich blättrige Aggregate prismatischer Krystalle, die die grösste Aehnlichkeit haben mit den blättrigen Aggregaten, in denen die Eisprismen als Reif erscheinen. Nur beim ilmensauren Natron habe ich ausser dieser Form auch büschel- und sternförmige Aggregate bemerkt. Letztere hatten ganz das Ansehen der Schneesterne und bestanden wie diese aus sechs Strahlen, die unter einander gleiche Winkel bildeten. Dies macht es sehr wahrscheinlich, dass die Krystalle des ilmensauren Natrons zum hexagonalen Krystallsystem gehören.

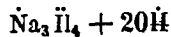
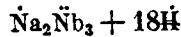
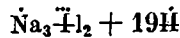
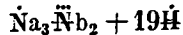
Die krystallisirten Natronsalze der tantalähnlichen Säuren sind in 13 Theilen kochendem und 24 Th. kaltem Wasser löslich. Enthält aber das Wasser überschüssiges Natronhydrat, so sind sie viel schwerer löslich. Wenn man daher zu einer concentrirten Lösung dieser Salze in reinem Wasser Natronlauge setzt, so fällt ein grosser Theil des gelösten Salzes sogleich als ein krystallinisches Pulver nieder.

Ausserdem erhält man mit den tantalähnlichen Säuren nur bei Gegenwart von überschüssigem Natronhydrat krystallisirte Salze. Löst man die krystallisirten Salze in möglichst wenig kochendem Wasser und lässt man diese Lösung erkalten, so erhält man jetzt keine Krystalle des gelösten Salzes wieder, sondern es scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches mehr Säure enthält, als das gelöste Salz, und in der Lösung bleibt ein Salz mit überschüssigem Natron. Manchmal wird jenes weisse Pulver auch krystallinisch und erscheint dann in kleinen weissen Kugeln, die aus concentrischen Aggregaten prismatischer Krystalle

bestehen, wie die Wawellit-Kugeln. Eben so ist das weisse Pulver, welches man erhält, wenn man die tantalähnlichen Säuren mit Natronhydrat schmilzt und das überschüssige Natronhydrat mit wenig Wasser auszieht, saures Salz.

Im Allgemeinen haben die tantalähnlichen Säuren grosse Neigung, saure oder basische Salze zu bilden. Nur die tantalige Säure bildet beim Krystallisiren aus einer Lösung mit überschüssigem Natronhydrat neutrales Salz = $\text{Na}\ddot{\text{T}}\text{a}$. Dasselbe ist bald mit 5, bald mit 7 At. Wasser verbunden.

Unter denselben Umständen erzeugen niobige Säure und Niobsäure, ilmenige Säure und Ilmensäure Natronsalze, die nach nachstehenden Formeln zusammengesetzt sind:



Bei der Analyse dieser Salze wurde folgendes Verfahren befolgt. Die krystallisirten Salze wurden mit reinem Wasser abgewaschen und zwischen Papier getrocknet. Dabei muss man aber rasch verfahren, weil diese Salze ausserordentlich leicht verwittern und dabei einen Theil ihres Wassers verlieren. Man trockne nur so weit, dass das Salz das Papier nicht mehr nässt. Hierauf glühe man das Salz zur Bestimmung des Wassergehalts. Beim Erhitzen verändern diese Salze ihre Form nicht, schmelzen auch nicht. Sie werden aber dabei undurchsichtig. Das geglühte Salz zerreibe man und schmelze es mit einer hinreichenden Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak. Dabei entsteht eine klare Salzmasse, die sich in kaltem Wasser ganz klar auflöst. Ammoniak fällt aus dieser Auflösung die tantalähnlichen Säuren in durchscheinenden Flocken, die auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und mit dem Filter verbrannt werden. Nach starkem Glühen bleiben die tantalähnlichen Säuren in reinem Zustande zurück. Der Natrongehalt wird aus der Differenz des Gewichts der reinen Säuren und der zur Analyse verwandten wasserfreien Natronsalze berechnet.

Man erhielt auf diese Weise folgende Zahlen, die ebenfalls den Beweis liefern werden, dass Ilmenium und Niobium verschiedene Substanzen sind und verschiedene Atomgewichte haben. Es gaben nämlich:

Tantaligsures Natron ($\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{T}}\text{a}$):	Tantalige S. a)	80,28	
	Natron a)	19,72	
„ „ „	Tantalige S. b)	80,11	
	Natron b)	19,89	
Niobigsaures Natron ($\dot{\text{N}}\text{a}_3\ddot{\text{N}}\text{b}_2$):	Niobige S. a)	79,25	
	Natron a)	20,75	
„ „ „	Niobige S. b)	79,16	
	Natron b)	20,84	
Ilmenigs. Natron ($\dot{\text{N}}\text{a}_3\ddot{\text{I}}\text{l}_2$):	Ilmenige S. a)	77,47	Natron a) 22,53
„ „ „ „ „	b)	77,54	„ b) 22,46
„ „ „ „ „	c)	77,58	„ c) 22,42
„ „ „ „ „	d)	77,77	„ d) 22,23
Niobsaures Natron ($\dot{\text{N}}\text{a}_2\ddot{\text{N}}\text{b}_3$):	Niobsäure a)	81,70	Natron a) 18,30
Ilmensaures Natron ($\dot{\text{N}}\text{a}_3\ddot{\text{I}}\text{l}_4$);			
1) mit Säure a. Samarskit:	Ilmensäure a)	79,18	Natron a) 20,82
2) „ „ „ Aeschynit:	„ a)	79,16	„ a) 20,84
„ „ „ „	„ b)	78,96	„ b) 21,04

Hat man es mit Gemengen von Niobsäure und niobiger Säure, Ilmensäure und ilmeniger Säure zu thun, so bilden dieselben nicht immer Gemenge von Natronsalzen, die den normalen Salzen dieser Säuren entsprechen. Häufig entstehen dabei Doppelsalze, in denen mehr Natron enthalten ist. Ich habe solche Doppelsalze der Säuren des Niobiums und Ilmeniums entstehen sehen, in denen 24,9 und 28,39 p. C. Natron enthalten waren. Letzteres Salz war namentlich die früher von mir für einfach-ilmensaures Natron gehaltene Verbindung.

Verhalten der salpetersauren und schwefelsauren tantalähnlichen Säuren gegen concentrirte Salzsäure.

Wenn man die Natronsalze der verschiedenen tantalähnlichen Säuren in Wasser löst und zu diesen Lösungen Mineralsäuren in Ueberschuss setzt, so entstehen Nieder-

schläge, welche Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit den zu ihren Lösungen zugesetzten Mineralsäuren sind. Mit Salzsäure entstehen also salzsaure, mit Salpetersäure salpetersaure und mit Schwefelsäure schwefelsaure tantalähnliche Säuren.

Besonders interessant sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit den tantalähnlichen Säuren. Man kann drei verschiedene Arten solcher Verbindungen von Schwefelsäure mit tantalähnlichen Säuren unterscheiden, deren äussere Beschaffenheit und deren Verhalten gegen concentrirte Salzsäure verschieden ist. Ich werde diese drei verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit tantalähnlichen Säuren: A-Sulphate, B-Sulphate und C-Sulphate nennen.

Die A-Sulphate der tantalähnlichen Säuren entstehen, wenn man dieselben mit ihrem achtfachen Gewichte saurem schwefelsauren Kali in klaren glühenden Fluss bringt und die feingeriebene Salzmasse so lange mit Wasser auswäscht, als dasselbe noch Schwefelsäure aufnimmt. Dabei bleiben Verbindungen zurück, die nach dem Trocknen ein lockeres weisses Pulver darstellen. In starker Glühhitze entwickeln diese Verbindungen Schwefelsäure, und zurück bleiben die tantalähnlichen Säuren im reinen Zustande, als weisse Stücke, die bei gelindem Drucke zu einem weissen Pulver zerfallen.

Die B-Sulphate bilden sich, wenn man zu den Lösungen der tantalähnlichen Säuren in Salzsäure Schwefelsäure oder schwefelsaures Kali setzt. Dadurch entstehen pulverförmige Niederschläge, die in ihrem Aeussern grosse Aehnlichkeit mit den A-Sulphaten haben, die aber mehr Schwefelsäure enthalten, als letztere und die sich auch zum Theil gegen concentrirte kochende Salzsäure anders verhalten, als die A-Sulphate. Durch Waschen mit Wasser verlieren sie Schwefelsäure und verwandeln sich in A-Sulphate.

Die C-Sulphate der tantalähnlichen Säuren bilden sich, wenn man ihre Natronsalze mit einer hinreichenden Menge von saurem schwefelsauren Ammoniak schmilzt. Dabei

werden die Natronsalze zerlegt und es bilden sich ganz klare Salzmassen, die sich in kaltem Wasser ganz klar lösen. Wenn man aber diese Lösungen erwärmt, so scheiden sich die C-Sulphate als der Thonerde ähnliche durchscheinende Niederschläge ab. Die C-Sulphate verlieren beim Waschen mit Wasser fortwährend Schwefelsäure und verwandeln sich endlich in Hydrate der tantalähnlichen Säuren.

Das Verhalten der Nitate und der B-Sulphate der tantalähnlichen Säuren gegen concentrirte kochende Salzsäure ist sehr verschieden und bietet ein Hülfsmittel dar, um ilmenige Säure von Ilmensäure und niobige Säure von Niobsäure zu trennen. Bei Untersuchung dieses Verhaltens ist aber zu berücksichtigen, dass die Niederschläge im frisch gefüllten Zustande angewandt und rasch abfiltrirt werden müssen. Auch darf man sie nicht auswaschen. Lässt man die Niederschläge längere Zeit stehen, verliert man viel Zeit beim Filtriren oder wäscht man sie auf dem Filter aus, so gehen die Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure und Schwefelsäure leicht in den unlöslichen Zustand über und man erhält fehlerhafte Resultate. Die Niederschläge müssen, auf schnell laufendem groben Filtrirpapiere gesammelt werden und sogleich, nachdem sie eben abgetropft haben, noch feucht vom Filter genommen und mit einer Menge concentrirter Salzsäure gekocht werden, die nicht unter 5 Unzen Säure auf 20 Gran wasserfreier tantalähnlicher Säure betragen darf. Die feuchten Niederschläge zerreiße man mit der Salzsäure zur Entfernung aller Klumpen, schütte die ganze homogene Flüssigkeit in einen geräumigen Glaskolben und bringe sie im Sandbade zum Kochen. Hierauf setze man der sauren Flüssigkeit die doppelte Menge der angewandten Salzsäure kochendes Wasser zu.

Unter diesen Umständen verhalten sich die verschiedenen Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure wie folgt:

Das Nitrat der niobigen Säure (Pelopsäure), Nb, bleibt vollständig ungelöst, wenn es rein war. Ist der niobigen

Säure viel Niobsäure beigemengt, so löst sich die niobige Säure grösstentheils auf.

Das Nitrat der tantaligen Säure bleibt grösstentheils ungelöst. Von 20 Gran tantaliger Säure blieben 15 Gran ungelöst und nur 5 Gran wurden von 5 Unzen kochender Salzsäure gelöst.

Das Nitrat der ilmenigen Säure verhält sich ganz so, wie das Nitrat der tantaligen Säure. Der grösste Theil blieb ungelöst und nur ein kleiner Theil der ilmenigen Säure wurde von der kochenden Salzsäure gelöst. Ist aber der ilmenigen Säure viel Ilmensäure beigemengt, so löst sie sich grösstentheils auf.

Die Nitrate der Ilmensäure und Niobsäure werden von der kochenden Salzsäure vollständig gelöst, nachdem ihnen ihre doppelte Menge kochendes Wasser zugesetzt wurde. Ohne Zusatz von Wasser bleiben die sauren Flüssigkeiten trübe von einer weissen Ausscheidung, die unlöslich in concentrirter, aber löslich in verdünnter Salzsäure ist.

Was die Verbindungen der Schwefelsäure mit den tantalähnlichen Säuren anbelangt, so sind die A-Sulphate der tantalähnlichen Säuren alle unlöslich in kochender Salzsäure. Eben so sind die B-Sulphate der niobigen und ilmenigen Säure unlöslich. Dagegen lösen sich die B-Sulphate der Ilmensäure und der Niobsäure vollständig in kochender Salzsäure auf.

Bemerkungen über die Trennung von Tantal, Niobium und Ilmenium, so wie über die Zusammensetzung des Columbites von Middletown.

Aus vorstehend beschriebenem Verhalten der Nitrate und Sulphate der tantalähnlichen Säuren gegen concentrirte kochende Salzsäure ergibt sich, dass es keine Schwierigkeit macht, niobige Säure von Niobsäure und ilmenige Säure von Ilmensäure zu trennen. Man behandle nämlich, wie später noch ausführlich angegeben werden wird, die B-Sulphate dieser Verbindungen mit kochender Salzsäure, wobei sie zerlegt werden. Eben so giebt das besondere Verhalten des tantaligen Chlorids gegen concen-

trirte Salzsäure ein Mittel an die Hand, tantalige Säure von den anderen tantalähnlichen Substanzen zu trennen. Man löse nämlich die Chloride in concentrirter Salzsäure. Dabei wird die tantalige Säure fast vollständig abgeschieden, während die anderen Chloride gelöst bleiben. Dagegen ist bis jetzt noch keine Methode bekannt, um Niobium von Ilmenium zu trennen. Dass übrigens die im Samarskit, Aeschynit und Fluo-Pyrochlor enthaltenen Oxyde des Ilmeniums kein Niobium enthielten, dürfte aus der constanten Gleichheit der Zusammensetzung ihrer Natronsalze und Chloride unzweifelhaft hervorgehen. Wenn dieselben Gemenge gewesen wären, so hätten die aus diesen Mineralien abgeschiedenen Säuren grössere Schwankungen in den specifischen Gewichten und die mit ihnen dargestellten Salze und Chloride grössere Schwankungen in ihrer Zusammensetzung zeigen müssen, als dies der Fall war. Die Ilmensäure aus Aeschynit hatte nämlich ein spec. Gewicht von 3,95—4,20; die aus Samarskit von 4,02. Das Natronsalz der Ilmensäure aus Aeschynit enthielt 20,84—21,04 p. C., das der Ilmensäure aus Samarskit 20,82 p. C. Natron. Das weisse Chlorid der Säure aus Aeschynit enthielt 50,26 p. C., das der Säure aus Samarskit 50,24 p. C., und das der Säure des Fluo-Pyrochlores 50,13 p. C. Chlor. Natronsalze der ilmenigen Säure aus Samarskit, die durch verschiedene Bereitungen dargestellt worden waren, nachdem man zuvor die ilmenige Säure den verschiedensten Behandlungen, theils durch Einwirkung von concentrirten Säuren, theils durch fractionirte Krystallisationen unterworfen hatte, gaben stets eine constante Zusammensetzung, indem der Natrongehalt nur in den engen Gränzen von 22,23—22,53 schwankte, Differenzen, die nicht grösser sind, als sie gewöhnlich durch Beobachtungsfehler bewirkt werden. Es dürfte demnach die Annahme als gerechtfertigt erscheinen, dass sowohl Aeschynit, als Samarskit und Fluo-Pyrochlor von tantalähnlichen Substanzen nur ilmenige und Ilmensäure, ohne alle Beimengungen von Oxyden des Niobiums enthalten. Dagegen können in anderen Mineralien Gemenge der Oxyde des Ilmeniums und Niobiums enthalten sein. Um dies zu entscheiden,

bleibt nichts übrig, als eine sorgfältige Vergleichung der specifischen Gewichte und der Zusammensetzung der Chloride und der Natronsalze dieser Gemenge mit denen der reinen Substanzen.

Ein solches Mineral, welches ein Gemenge von niobiger und ilmeniger Säure enthält, ist der Columbit von Middletown. Die in diesem Mineral enthaltene tantalähnliche Substanz wurde bereits im Jahre 1801 von Hatchett untersucht, für einfach gehalten und Columbium genannt. 1809 glaubte Wollaston zu finden, dass das Columbium identisch sei mit Tantal, obgleich es Wollaston nicht entging, dass die im Columbite enthaltene metallische Säure ein geringeres spec. Gewicht habe, als die Säure des Tantalits. 1847 untersuchte H. Rose den Columbit von Middletown. Er fand, dass die in diesem Minerale enthaltene metallische Säure im Allgemeinen die Eigenschaften hatte, wie die aus Columbit von Bodenmais abgeschiedene. Nur ihr spec. Gew. war niedriger, woraus H. Rose schloss, dass der Columbit von Middletown, eben so wie der von Bodenmais, ein Gemenge von Niobsäure und Pelopsäure enthalte; nur wäre im amerikanischen Columbite, wegen seines geringeren spec. Gewichts, mehr Niobsäure und weniger Pelopsäure enthalten, als im bayrischen. Später wurde der Columbit von Middletown auch von mir untersucht. Ich fand, dass nicht allein das spec. Gew. der in diesem Minerale enthaltenen tantalähnlichen Säuren niedriger, als das der im Columbite von Bodenmais enthaltenen sei, sondern, dass sie auch eine grössere Sättigungs-Capacität hatten, woraus ich schloss, dass der Columbit von Middletown, neben den Oxyden des Niobiums, auch Ilmen-säure enthalten müsse.

Die Richtigkeit dieses Schlusses hat sich bei der kürzlich angestellten neuen Untersuchung der tantalähnlichen Säuren des Columbits von Middletown bestätigt. Da dieses Mineral das erste ist, in dem ein Zusammenvorkommen von Oxyden des Niobiums und Ilmeniums nachgewiesen werden konnte, so wird die Untersuchung der tantalähnlichen Säuren dieses Minerals zugleich als Beispiel dienen können, wie aus Gemengen von Säuren des

Niobiums und Ilmeniums, die nicht direct geschieden werden können, die Quantität der Gemengtheile gefunden werden kann.

Der Columbit von Middletown wurde durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen, die noch feuchte tantalähnliche Säure mit Schwefelammonium digerirt und dadurch etwas Zinnoxid und Wolframsäure ausgezogen. Die von Schwefeleisen schwarz gefärbte tantalähnliche Säure wurde mit Salzsäure digerirt, wobei sich das Eisen löste und tantalähnliche Säuren zurückblieben, die stark ausgeglüht wurden. Die so dargestellten rohen tantalähnlichen Säuren waren jetzt ganz weiss und hatten ein spec. Gew. von 5,10. Vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz in der innern Flamme geschmolzen, entstand ein blaues Glas. Diese blaue Färbung war aber der tantalähnlichen Säure nicht eigenthümlich, sondern rührte von Wolframsäure her, die durch Schwefelammonium nicht vollständig aus der tantalähnlichen Säure ausgezogen worden war. Am Besten gelang es, dieselbe vollständig abzuscheiden, wenn man die tantalähnliche Säure mit Natronhydrat schmolz, das Salz in kochendem Wasser löste und diese Lösung unter fortwährendem Umrühren in überschüssige Salzsäure goss. Dabei wurden die tantalähnlichen Säuren gelöst und die Wolframsäure schied sich in weissen Flocken ab, die abfiltrirt werden konnten. Aus der sauren Lösung fällte jetzt überschüssiges Ammoniak tantalähnliche Säuren, die das Phosphorsalz nicht mehr blau, sondern braun färbten.

57 Gran dieses Gemenges von tantalähnlichen Säuren wurden mit Natronhydrat geschmolzen, in Wasser gelöst, mit Salpetersäure in Ueberschuss versetzt und mit Ammoniak neutralisirt. Der Niederschlag bestand jetzt aus Verbindungen der tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure. Er wurde, ohne ausgewaschen zu werden, noch feucht vom Filter genommen, mit 15 Unzen concentrirter Salzsäure gekocht und zu der sauren Flüssigkeit 30 Unzen kochendes Wasser gesetzt. Dabei blieb der grösste Theil der tantalähnlichen Säuren, nämlich 38 Gran, ungelöst. In der filtrirten sauren Flüssigkeit wurden 600 Gran schwefel-

saures Kali gelöst. Es bildete sich dabei nach und nach ein weisser Niederschlag von B-Sulphaten. Nach 24 Stunden wurde die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron abgestumpft und zuletzt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt. Der Niederschlag wurde, ohne ausgewaschen zu werden, noch feucht vom Filter genommen und wieder mit 5 Unzen concentrirter Salzsäure gekocht. Jetzt blieben 5,75 Gran B-Sulphate ungelöst und aus der sauren Lösung fällte Ammoniak 13,25 Gran tantalähnliche Säure.

Man erhielt also aus jenen 57 Gran des Gemenges der tantalähnlichen Säuren des Columbits von Middletown:

Säuren aus der in Salzsäure unlöslichen Verbindung mit Salpetersäure	38,00 Gran
Säuren aus den in Salzsäure unlöslichen B-Sulphaten	5,75 "
In Salzsäure lösliche tantalähnliche Säure	13,25 "
	<hr/> 57,00 Gran

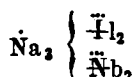
Die in Salzsäure lösliche tantalähnliche Säure hatte nach dem Ausglühen ein spec. Gew. von 4,05. Sie färbte das Phosphorsalz stark braun und verhielt sich in jeder Beziehung wie Ilmensäure.

Das in Salzsäure unlösliche Gemenge der tantalähnlichen Säuren hatte ein spec. Gew. von 5,17. Es verhielt sich gegen Reagentien, wie ein Gemenge von niobiger Säure und ilmeniger Säure und bildete mit Natron ein krystallisirtes Salz, das aus verworrenen Anhäufungen kleiner glasglänzender Prismen bestand. Dieses Salz enthielt im wasserfreien Zustande:

Tantalähnliche Säuren	78,85
Natron	21,15
	<hr/> 100,00

Da die Verbindungen der in diesem Natronsalze enthaltenen tantalähnlichen Säuren mit Salpetersäure und Schwefelsäure in concentrirter kochender Salzsäure unlöslich waren, und sich sonst ganz wie ein Gemenge von niobiger Säure und ilmeniger Säure verhielten, was sowohl durch das spec. Gewicht als auch durch die quantitative Zusammensetzung des Natronsalzes bestätigt wird, so lässt

sich die in diesem Gemenge enthaltene Proportion beider Säuren aus der Zusammensetzung dieses Natronsalzes berechnen. Ilmenigsäures Natron ist nämlich nach der Formel Na_2Il_2 und niobigsäures Natron nach der Formel Na_2Nb_2 zusammengesetzt. Die Formel obigen Gemenges der Natronsalze beider Säuren wäre demnach



Das Atomgewicht des aus Columbit von Middletown dargestellten Gemenges von Il und Nb beträgt, aus obigem Natronsalze berechnet, 2185,95. Das Atomgewicht von Il ist 2042,0 und das von Nb ist 2230,14. Jenes Gemenge bestand demnach aus 3,2 Theilen niobiger Säure und 1 Th. ilmeniger Säure. In 100 Theilen würden demnach die tantalähnlichen Säuren des Columbites von Middletown bestehen aus:

Niobiger Säure	58,44
Ilmeniger Säure	18,26
Ilmensäure	23,30
	<hr/>
	100,00

Bei dieser Art von Berechnung der Zusammensetzung von Gemengen von Oxyden des Ilmeniums und Niobiums hat man aber darauf zu sehen, dass in dem Natronsalze, dessen Zusammensetzung der Berechnung zu Grunde gelegt wird, nur Säuren von gleicher stöchiometrischer Constitution enthalten sind, was durch vorhergehende Scheidung der Nitate und B-Sulphate der tantalähnlichen Säuren mittelst Salzsäure bewirkt werden muss. In dem oben untersuchten Natronsalze waren nur Il und Nb enthalten. Wäre ihm Il oder Nb beigemengt gewesen, so hätten Doppelsalze entstehen können, deren Natrongehalt sehr schwankend ist. Ich habe früher mit den ungeschiedenen tantalähnlichen Säuren desselben Stücks von Columbit von Middletown, was auch zu diesen Untersuchungen diente, mit Natron ein basisches Doppelsalz erhalten, welches 25,38 p. C. Wasser und 24,59 p. C. Natron enthielt. Dieses Doppelsalz bestand demnach im wasserfreien Zustande aus:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Niobiger Säure	44,07	7,94	1,26	1,26
Ilmeniger „	13,77			
Ilmensäure	17,57	3,28	0,52	0,57
Natron	24,59	6,29	1	1
	100,00			

Dieses Doppelsalz war demnach $3\text{Na} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Nb} \\ \text{I} \end{smallmatrix} \right\} + 2\text{Na}_2\text{O}$ und
im wasserhaltigen Zustande $3\text{Na} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Nb} \\ \text{I} \end{smallmatrix} \right\} + 2\text{Na}_2\text{O} + 35\text{H}$.

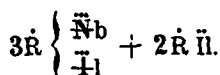
Columbit von Middletown, mit einem spec. Gew. von 5,80 und zwar dasselbe Stück, welches auch zu vorstehender Analyse der in diesem Minerale enthaltenen tantalähnlichen Säuren gedient hatte, gab bei meinen früheren Versuchen:

Wolframsäure	0,26
Tantalähnliche Säuren	78,22
Zinnsäure	0,40
Eisenoxydul	14,06
Manganoxydul	5,63
Magnesia	0,49
	99,06

Nach vorstehender Analyse der in diesem Minerale enthaltenen tantalähnlichen Säuren würde der Columbit von Middletown bestehen aus:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Wolframsäure	0,26	0,05	8,28	1,81
Niobige Säure	45,71	6,14		
Ilmenige Säure	14,28	2,09		
Ilmensäure	18,23	3,40	3,48	0,76
Zinnsäure	0,40	0,08		
Eisenoxydul	14,06	3,12	4,57	1
Manganoxydul	5,63	1,26		
Magnesia	0,49	0,19		
	99,06			

Die Formel des Columbites von Middletown wäre demnach:



Trennung der niobigen Säure von Niobsäure und Zusammensetzung des Columbites von Bodenmais.

Der Columbit von Bodenmais enthält ein Gemenge von niobiger Säure und von Niobsäure. Zu ihrer Scheidung verfähre man wie folgt: Man schmelze 20 Gran des Gemenges beider Säuren mit einer hinreichenden Menge von Natron - Hydrat und löse die Salzmasse in kochendem Wasser. Zu dieser Lösung setze man Salpetersäure in Ueberschuss und sättige hierauf mit Ammoniak. Dabei werden die tantalähnlichen Säuren vollständig in Verbindung mit Salpetersäure gefällt. Diesen Niederschlag bringe man sogleich auf ein Filter von grobem Papier und lasse ihn abtropfen, wasche ihn aber nicht aus. Sobald der Niederschlag abgetropft hat, nehme man ihn noch feucht vom Filter und mische ihn recht gleichförmig mit 5 Unzen concentrirter Salzsäure, wobei man darauf zu sehen hat, dass keine Klumpen bleiben. Die saure Flüssigkeit giesse man in einen geräumigen Glaskolben, erhitze sie im Sandbade zum Kochen und setze ihr, sobald sie kocht, 12 Unzen kochendes Wasser zu. Hierbei wird die Niobsäure vollständig gelöst und die niobige Säure würde vollständig ungelöst bleiben, wenn sie rein gewesen wäre. Bei Gegenwart von Niobsäure löst sich aber stets ein grosser Theil niobiger Säure auf. Man sammle die ungelöste niobige Säure auf einem Filter und wäge sie. In der sauren filtrirten Flüssigkeit löse man 200 Gran schwefelsaures Kali. Dabei scheidet sich nach und nach ein weisser Niederschlag ab, dessen Bildung nach 24 Stunden beendet ist. Man sättige jetzt die saure Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Natron und fälle dadurch auch die in der sauren Flüssigkeit gelöst gebliebenen tantalähnlichen Säuren zusammen mit jenem Niederschlage. Man hat jetzt ein Gemenge von B-Sulphaten von niobiger Säure und von Niobsäure, so wie von Niobsäure-Hydrat vor sich. Man sammle den Niederschlag auf einem Filter und behandle ihn abermals, ganz so wie die Nitate, mit 5 Unzen concentrirter Salzsäure, indem man den Niederschlag, ohne ihn zuvor auszuwaschen, noch feucht vom Filter nimmt, ihn mit de,

Säure kocht und kochendes Wasser zusetzt. Jetzt bleibt das B-Sulphat der niobigen Säure vollständig ungelöst und in der sauren Flüssigkeit ist reine Niobsäure gelöst, die durch Ammoniak gefällt wird. Nach starkem Glühen dieser Niederschläge bleiben reine niobige und Niobsäure zurück. Das zu dieser Analyse verwendete Gemenge von Niobsäure und niobiger Säure aus Columbit von Bodenmais hatte ein spec. Gewicht von 5,71. Es zerfiel in:

Niobige Säure (Pelopsäure)	56,0
Niobsäure	44,0
	<hr/> 100,0

Die abgeschiedene niobige Säure hatte ein spec. Gew. von 5,65 und die Niobsäure von 4,81.

Der Columbit von Bodenmais würde demnach, wenn man nachstehender Berechnung H. Rose's Analyse dieses Minerals mit dem spec. Gewicht von 6,39 zu Grunde legt, bestehen aus:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Niobige Säure (Pelopsäure)	45,40	6,10	1,50	1,50
Niobsäure	35,67	6,15	6,23	1,54
Zinnsäure	0,45	0,08		
Eisenoxydul	14,30	3,17	4,05	1
Manganoxydul	3,85	0,86		
Kupferoxyd	0,13	0,02		
	<hr/> 99,80			

Diese Proportion giebt für den Columbit von Bodenmais die Formel: $\dot{R}\ddot{N}b_2 + 3\dot{R}\ddot{N}b$.

Trennung der ilmenigen Säure und der Ilmensäure, und Zusammensetzung des Samarskits, Ytterilmenits, Aeschnits und Fluopyrochlores von Miask.

Bei der Trennung der Ilmensäure und ilmenigen Säure kann man ganz so verfahren, wie bei der Trennung der Niobsäure und niobigen Säure angegeben wurde. Der Unterschied der dabei eintretenden Erscheinungen besteht nur darin, dass bei der Behandlung des Gemenges der Nitrats von ilmeniger und Ilmensäure mit concentrirter Salzsäure, nach Zusatz von kochendem Wasser oft eine ganz klare Lösung entsteht was seinen Grund darin hat, dass ilmenige Säure, bei Gegenwart von Ilmensäure, noch

löslicher in kochender Salzsäure ist, als niobige Säure bei Gegenwart von Niobsäure. Nach Zusatz von schwefelsaurem Kali zu der salzsauren Lösung entsteht nach und nach ein Niederschlag von B-Sulphaten. Wenn man nach 24 Stunden die saure Flüssigkeit mit doppelt-kohlensaurem Natron sättigt und den Niederschlag von Neuem mit concentrirter Salzsäure behandelt, so bleibt das B-Sulphat der ilmenigen Säure ungelöst und in der sauren Lösung ist reine Ilmensäure enthalten.

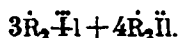
Das aus Samarskit erhaltene Gemenge von ilmeniger und Ilmensäure hatte ein spec. Gewicht von 4,91. Bei der Analyse zerfiel es in:

Ilmenige Säure	59,0
Ilmensäure	41,0
	<hr/> 100,0

Die abgeschiedene ilmenige Säure hatte ein spec. Gewicht von 4,80—5,0; die Ilmensäure dagegen von 4,02. Samarskit mit einem spec. Gewichte von 5,64 bestand nach meinen Versuchen aus:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Ilmenige Säure	33,25	4,88	0,67	0,64
Ilmensäure	23,11	4,31	0,59	0,57
Magnesia	0,50	0,19	7,28	1
Manganoxydul	1,20	0,26		
Eisenoxydul	8,87	1,97		
Uranoxydul	16,63	1,84		
Yttererde	13,29	2,64		
Ceroxydul	2,85	0,38		
Lanthanerde				
Glühverlust	0,33			
	<u>100,03</u>			

Diese Proportion giebt für den Samarskit die Formel:



Bekanntlich hält H. Rose die tantalähnlichen Säuren des Samarskits für Niobsäure. In der That stimmt das spec. Gewicht des im Samarskite enthaltenen Gemenges von Ilmensäure und Ilmeniger Säure = 4,91 mit dem der Niobsäure = 4,66—5,26 überein. Ausserdem löst sich die Verbindung jenes Gemenges mit Salpetersäure vollständig in concentrirter Salzsäure auf; auch erhält man mit den

im Samarskite enthaltenen tantalähnlichen Säuren ein weisses Chlorid, welches ganz die äussere Beschaffenheit des weissen Chlorids des Niobiums hat. Alle diese Erscheinungen stimmen so nahe mit denen, welche man unter gleichen Umständen mit reiner Niobsäure erhält, überein, dass ich mich selbst durch dieselben zu der Annahme verleiten liess, dass der Samarskit Niobsäure enthalte. Dies ist aber nicht richtig. Denn wenn man mit den Säuren des Samarskits B-Sulphate darstellt und dieselben mit concentrirter Salzsäure behandelt, so werden sie zerlegt und man erhält Säuren, die sich in jeder Beziehung wie reine Ilmensäure und ilmenige Säure verhalten.

Durch Auffindung der Ilmensäure und ilmenigen Säure im Samarskite fällt der wesentliche Unterschied zwischen Samarskit und Ytterilmenit hinweg. Der Ytterilmenit unterscheidet sich nämlich vom Samarskite jetzt blos noch durch einen geringen, bis 5,9 p. C. steigenden Gehalt von Titansäure und durch einen viel geringeren Gehalt von Uranoxydul. Beide Umstände bewirken, dass das spec. Gewicht des Ytterilmenits etwas niedriger ist, als das des Samarskits, nämlich 5,39 — 5,45 statt 5,61 — 5,64. Da die Titansäure Ilmensäure vertritt, so folgt, dass das im Ytterilmenite enthaltene Gemenge von tantalähnlichen Säuren aus mehr ilmeniger Säure und weniger Ilmensäure besteht, als das im Samarskite enthaltene. Daher kommt es auch, dass die mit diesen verschiedenen Gemengen dargestellten Natronsalze verschiedene Mengen Natron enthielten. Mit den aus Ytterilmenit erhaltenen Gemengen von Ilmensäure und ilmeniger Säure entstand mit Natron ein basisches Doppelsalz, welches 28,39 p. C. Natron enthielt, während mit dem aus Samarskit erhaltenen Gemenge ein Salz entstand, welches nur 21,5 p. C. Natron enthielt.

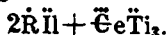
Der Ytterilmenit bestand aus:

Ilmeniger Säure	}	57,81
Ilmensäure		
Titansäure		5,90
Yttererde		18,30
Eisenoxydul		13,61
Manganoxydul		0,31
Kalkerde		0,50
Uranoxydul		1,87
Ceroxydul	}	2,27
Lanthanerde		
		<hr/> 100,57

Im Aeschynit ist reine Ilmensäure, mit einem spec. Gewicht von 3,95—4,20, enthalten. Ihr B-Sulphat löst sich vollständig in kochender concentrirter Salzsäure auf und unterscheidet sich dadurch von den im Samarskite und Ytterilmenite enthaltenen Gemengen von Ilmensäure und ilmeniger Säure. Die Zusammensetzung des Aeschynits ist demnach:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Ilmensäure	33,20	6,19	1,99	2,00
Titansäure	25,90	10,28	3,31	3,00
Ceroxyd	22,20	4,59	1,48	1,50
Ceroxydul	5,12	0,76	3,10	1
Lanthanerde	6,22	0,89		
Yttererde	1,23	0,25		
Eisenoxydul	5,45	1,21		
Glühverlust	1,20			
		<hr/> 100,57		

Diese Proportion giebt für den Aeschynit die Formel:



Die im Fluo-Pyrochlor von Miask enthaltene tantal-ähnliche Säure ist ein Gemenge von ilmeniger Säure und Ilmensäure. Das spec. Gewicht der gemengten Säuren betrug 4,53. Durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure zerfielen sie in:

Ilmenige Säure	76,03
Ilmensäure	23,97
<hr/> 100,00	

Die abgeschiedene ilmenige Säure hatte ein spec. Gewicht von 5,0. Sie gab ein Natronsalz, welches im waserfreien Zustande bestand aus:

Ilmenige Säure	77,76
Natron	22,24
<hr/> 100,00	

und ein weisses Chlorid, welches enthielt:

Ilmenium	49,87
Chlor	50,13
	<hr/> 100,00

Beide Proportionen stimmen genau überein mit den entsprechenden Verbindungen der reinen ilmenigen Säure und des reinen Ilmeniums. Der Fluo-Pyrochlor von Miask kann also von tantalähnlichen Substanzen nur Oxyde von Ilmenium, ohne alle Beimengung von Oxyden des Niobiums oder Tantals enthalten. Die Zusammensetzung dieses Minerals ist demnach bei Benutzung der schon früher mitgetheilten Analyse:

		Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Ilmenige Säure	46,25	6,79	0,959	1,00
Ilmensäure	14,58	2,72	4,66	0,66
Titansäure	4,90	1,94		
Ceroxydul	15,23	2,03	7,08	1
Lanthanerde		0,18		
Yttererde	0,94	0,49		
Eisenoxydul	2,23	2,80		
Kalkerde	9,80	0,55		
Magnesia	1,46	0,11		
Kalium	0,54	0,92		
Natrium	2,69			
Fluor	2,21			
	<hr/> 100,83			

Aus vorstehender Proportion folgt, dass das Fluor im Fluo-Pyrochlor Sauerstoff vertrete. Die Formel dieses Minerals ist demnach: $\dot{R}\ddot{I}l + \dot{R}_2 \left\{ \begin{array}{l} \ddot{I}l \\ \ddot{T}i \end{array} \right\} + 2,21 \text{ p. C. Fl.}$

Specielle Bemerkungen über Tantal und einige seiner Verbindungen, so wie über die Zusammensetzung des Tantalits und Ytterotantalits.

In Betreff der stöchiometrischen Constitution der Tantalensäure sind die Ansichten sehr abweichend, indem für dieselbe die Formeln $\ddot{T}a$, $\ddot{T}a$ und $\ddot{T}a$ aufgestellt wurden. Es ist dies um so weniger zu verwundern, als bisher noch so wenige Verbindungen der Tantalensäure mit messbaren Krystallen bekannt sind. Die Form des Tantalits ist zwar genau untersucht worden, aber sie stimmt nicht mit Formen von Mineralien mit sicher erkannter stöchiometrischer Con-

stitution überein und giebt daher keinen Anhaltspunkt. Ausserdem kommt noch eine krystallisirte Verbindung vor, die Tantalsäure enthalten soll, nämlich der Fergusonit. Die Form dieses Minerals hat grosse Aehnlichkeit mit Scheelit. Wenn es sicher wäre, dass der Fergusonit ächte Tantalsäure enthalte, so würde dies darauf hindeuten, dass die tantalige Säure isomorph mit wolframiger Säure sei, von der sie auch im Ytterotantalite vertreten wird. Aber es ist noch auszumitteln, ob im Fergusonite auch ächte Tantalsäure vorkommt, oder ob die in diesem Minerale enthaltene tantalähnliche Substanz nicht niobige Säure oder ilmenige Säure ist. Erst durch die Untersuchung der quantitativen Zusammensetzung der Verbindungen von Niobium und Ilmenium und des Verhaltens ihrer Sauerstoff-Verbindungen gegen Salzsäure konnte es wahrscheinlich gemacht werden, dass die Tantalsäure nach der Formel $\overline{\text{Ta}}$ zusammengesetzt, und dass sie demnach als tantalige Säure zu betrachten sei. Die tantalige Säure verhält sich nämlich gegen Salzsäure gerade so, wie die niobige und ilmenige Säure; sie bildet Natronsalze, die mit den Natronsalzen dieser Säuren die grösste Aehnlichkeit haben und giebt ein gelbes Chlorid, welches in seiner äussern Beschaffenheit ganz mit den gelben Chloriden von Niobium und Ilmenium übereinstimmt.

Es wurde also angenommen, dass die tantalige Säure nach der Formel $\overline{\text{Ta}}$ und das gelbe tantalige Chlorid nach der Formel Ta_2Cl_3 zusammengesetzt sei. Unter dieser Voraussetzung ist das krystallisirte tantaligsaure Natron $\text{Na}\overline{\text{Ta}}$. Da nun das tantaligsaure Natron 19,72 p. C. Natron und das gelbe tantalige Chlorid 50,66 p. C. Chlor enthält, so erhält man, bei der Annahme, dass das Atomgewicht des Natrons 390,90 und das des Chlors 443,28 betrage, als Atomgewicht des Tantals folgende Zahlen:

Aus dem Natronsalz	645,67
„ „ tantaligen Chloride	647,50
Im Mittel also	646,59.

Hiernach würden die bis jetzt bekannten Verbindungen folgende Zusammensetzung haben:

Tantalige Säure = $\ddot{\text{T}}\text{a}$.

	Berechnet.
2Ta = 1293,18	81,17
3O = 300,00	18,83
$\ddot{\text{T}}\text{a} = 1593,18$	100,00

Tantaliges Chlorid = Ta_2Cl_3 .

	Berechnet.	Gefunden.
2Ta = 1293,18	49,30	49,34
3Cl = 1329,84	50,70	50,66
$\text{Ta}_2\text{Cl}_3 = 2623,02$	100,00	100,00

Wasserfreies tantaligsaures Natron = $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{T}}\text{a}$.

	Berechnet.	Gefunden.
		a. b.
1 $\ddot{\text{T}}\text{a} = 1593,18$	80,29	80,28 80,115
1 $\dot{\text{Na}} = 390,90$	19,71	19,72 19,885
$\dot{\text{Na}}\ddot{\text{T}}\text{a} = 1984,08$	100,00	100,00 100,000

Das krystallisirte tantaligsaure Natron enthält verschiedene Proportionen von Wasser, nämlich 5 und 7 Atome. Diese Verbindungen bestanden aus:

 $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{T}}\text{a} + 5\dot{\text{H}}$.

	Berechnet.	Gefunden.
1 $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{T}}\text{a} = 1984,08$	77,92	77,49
5 $\dot{\text{H}} = 562,50$	22,08	22,51
$\dot{\text{Na}}\ddot{\text{T}}\text{a} + 5\dot{\text{H}} = 2546,58$	100,00	100,00

 $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{T}}\text{a} + 7\dot{\text{H}}$.

	Berechnet.	Gefunden.
1 $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{T}}\text{a} = 1984,08$	71,58	71,15
7 $\dot{\text{H}} = 787,50$	28,42	28,85
$\dot{\text{Na}}\ddot{\text{T}}\text{a} + 7\dot{\text{H}} = 2771,58$	100,00	100,00

Berechnet man nach dem neuen Atomgewicht des Tantals die Zusammensetzung des braunen Tantaloxys, des Schwefeltantals, des Tantalits und des Ytterotantalits, so erhält man für diese Verbindungen folgende Proportionen:

Braunes Tantaloxyd = $\dot{\text{T}}\text{a}_2\ddot{\text{T}}\text{a}$.

Das braune Tantaloxyd entsteht nach Berzelius, wenn man tantalige Säure in die Spur eines Kohlentiegels,

welche nur die Weite eines Federkiels haben darf, einpresst und eine Stunde lang im heftigsten Gebläsefeuer glüht. Es entsteht dabei eine ungeschmolzene poröse graue Masse, die ein dunkelbraunes Pulver giebt. Nach Berzelius nehmen 100 Theile des braunen Oxyds beim Glühen an der Luft 3,5—4,2, im Mittel also 3,85 Theile Sauerstoff auf und verwandeln sich daher in 103,85 Theile tantalige Säure. Diese enthält 84,29 Theile Tantal.

100 Theile braunes Tantaloxyd bestehen demnach aus:

Tantal	84,29
Sauerstoff	15,71
	100,00

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Proportion:



Diese giebt nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.
5 Ta = 3232,95	84,35	84,29
6 O = 600,00	15,65	15,71
$\text{Ta}_3\text{Ta} = 3832,95$	100,00	100,00



Schwefeltantal bildet sich nach H. Rose durch Glühen von tantaliger Säure in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff. Es ist dem Graphit ähnlich, metallglänzend, grau, mild und abfärbend. Beim Erhitzen verbrennt es unter Bildung von schwefliger Säure zu tantaliger Säure. Berzelius fand, dass dabei 100 Schwefeltantal 89,60—89,74, im Mittel also 89,67 tantalige Säure gaben. Diese enthalten 72,79 Tantal.

100 Theile Schwefeltantal bestehen demnach aus:

Tantal	72,79
Schwefel	27,21
	100,00

Eine solche Zusammensetzung entspricht der Formel:



Diese giebt nämlich:

	Berechnet.	Gefunden.
5Ta = 3232,95	72,63	72,79
6S = 1204,50	27,37	27,21
$\text{Ta}_2\text{Ta} = 4437,45$	100,00	100,00

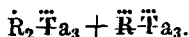
Das Schwefeltantal ist demnach dem braunen Tantalxyd äquivalent zusammengesetzt.

Tantalit.

Die Zusammensetzung des Tantalits von Kimito ist schon früher wie folgt angegeben worden:

	Sauerstoff.	Gefund.	Berechn.
Tantalige Säure	83,20	15,66	18
Zinnoxyd	0,60	0,12	
Eisenoxyd	8,00	2,40	3
Manganoxyd	0,79	0,23	
Manganoxydul	6,69	1,50	2
	99,28		

Die Formel des Tantalits ist demnach:



Ytterotantalit,

Die Zusammensetzung des Ytterotantalits ist von Berzelius, H. Rose und v. Perez wie folgt gefunden worden:

Schwarzer Y. Berzelius.				Schwarzer Y. H. Rose u. v. Perez.			
	Sauerst.	Proport.			Sauerst.	Proport.	
tantalige Säure	51,81	9,78	10,29=1,16		58,65	11,04	11,16=1,26
olframige S.	2,59	0,51			0,60	0,12	
yttererde	38,51	7,66	8,82=1		21,25	4,22	8,84=1
alkerde	3,26	0,91			7,55	2,14	
eranoxydul	1,11	0,13			3,94	0,46	
isenoxydul	0,55	0,12			6,29	1,39	
alkerde	—	—			1,40	0,55	
upferoxyd	—	—			0,40	0,08	
	97,83				100,08		

Gelber Y. Berzelius.				Schwarzer Y. Berzelius.			
	Sauerst.	Proport.			Sauerst.	Proport.	
tantalige Säure	59,50	11,20	11,44=1,46		57,00	10,73	12,40=1,90
olframige S.	1,25	0,24			8,25	1,67	
yttererde	29,90	5,95	7,83=1		20,25	4,02	6,51=1
alkerde	3,29	0,94			6,25	1,77	
eranoxydul	3,23	0,35			0,50	0,05	
isenoxydul	2,72	0,59			3,50	0,77	
	99,89				95,75		

Im Ytterotantalit fanden sich also auf eine Proportion von Basen, die 1 Atom Sauerstoff enthielten, verschiedene Proportionen von tantaliger und wolframiger Säure, nämlich

Quantitäten, die 1,16, 1,26, 1,46 und 1,90 Theile Sauerstoff enthielten. Hieraus geht deutlich hervor, dass der Ytterotantalit heteromer ist und aus zwei Molekülen besteht, die zusammen krystallisiren und von denen das eine der Formel $\ddot{R}_3 \left\{ \begin{smallmatrix} \ddot{T}a \\ \ddot{W} \end{smallmatrix} \right.$ und das andere der Formel $\ddot{R}_3 \left\{ \begin{smallmatrix} \ddot{T}a_2 \\ \ddot{W}_2 \end{smallmatrix} \right.$ entspricht.

Specielle Bemerkungen über Niobium und einige seiner Verbindungen.

Die stöchiometrische Constitution der niobigen Säure und Niobsäure kann nicht zweifelhaft sein, da diese Säuren zwei Chloriden äquivalent sind, in denen bei gleichen Mengen von Metall, Quantitäten von Chlor enthalten sind, die sich zu einander wie 1,5 : 2 verhalten. Die beiden Säuren sind demnach $\ddot{N}b$ und $\ddot{N}b$, und die beiden Chloride entsprechen den Formeln Nb_2Cl_3 und $NbCl_2$.

Das Atomgewicht des Niobiums wurde wie folgt gefunden. Das krystallisirte niobigsäure Natron ($Na_3\ddot{N}b_2$) enthielt 20,75 und 20,84 p. C., im Mittel also 20,795 p. C. Natron. Hieraus ergibt sich das Atomgewicht der niobigen Säure zu 2233,32 und das Atomgewicht des Niobiums zu 966,66.

Das gelbe Niobchlorid (Nb_2Cl_3) enthielt 40,835 p. C. Chlor. Hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Niobiums zu 963,48.

Als Mittel dieser Versuche beträgt das Atomgewicht des Niobiums 965,07.

Hiernach würden die bis jetzt untersuchten Verbindungen des Niobiums folgende Zusammensetzung haben:

Niobsäure = $\ddot{N}b$.

	Berechnet.
1 Nb = 963,07	82,75
2 O = 200,00	17,25
<hr/>	
$\ddot{N}b$ = 1165,07	100,00

Niobige Säure (Pelopsäure) = $\ddot{N}b$.

	Berechnet.
2 Nb = 1930,14	86,55
3 O = 300	13,45
<hr/>	
$\ddot{N}b$ = 2230,14	400,00

Weisses Niobchlorid = NbCl_2 .

		Berechn.	Gefund.
1 Nb	= 965,07	52,12	51,82
2 Cl	= 886,56	47,88	48,17
NbCl ₂	= 1851,63	100,00	100,00

Gelbes Niobchlorid oder niobiges Chlorid = Nb_2Cl_3 .

		Berechn.	Gefund.
2 Nb	= 1930,14	59,21	59,165
3 Cl	= 1329,84	40,79	40,835
Nb ₂ Cl ₃	= 3259,98	100,00	100,000

Wasserfreies niobsaures Natron = $\dot{\text{N}}\text{a}_2\ddot{\text{N}}\text{b}_3$.

		Berechn.	Gefund.
3 Nb	= 3495,21	81,74	81,70
2 Na	= 781,18	18,26	18,30
Na ₂ Nb ₃	= 4276,39	100,00	100,00

Krystallisiertes 18-fach gewässertes niobsaures Natron = $\dot{\text{N}}\text{b}_2\ddot{\text{N}}\text{b}_3 + 18\dot{\text{H}}$.

		Berechn.	Gefund.
Na ₂ Nb ₃	= 4276,39	67,87	68,26
18 H	= 2025,00	32,13	31,74
Na ₂ Nb ₃ + 18 H	= 6301,39	100,00	100,00

Wasserfreies niobigsaures Natron = $\dot{\text{N}}\text{a}_2\ddot{\text{N}}\text{b}_2$.

		Berechnet.	Gefunden.
		a.	b.
2 Nb	= 4460,28	79,19	79,24
3 Na	= 1172,24	20,81	20,75
Na ₂ Nb ₂	= 5632,55	100,00	100,00

Krystallisiertes 19-fach gewässertes niobigsaures Natron

 $\dot{\text{N}}\text{a}_2\ddot{\text{N}}\text{b}_2 + 19\dot{\text{H}}$.

		Berechn.	Gefund.
Na ₂ Nb ₂	= 5632,55	72,50	72,42
19 H	= 2137,50	27,50	27,58
Na ₂ Nb ₂ + 19 H	= 7770,05	100,00	100,00

Specielle Bemerkungen über Ilmenium und die Zusammensetzung einiger seiner Verbindungen.

Das Ilmenium bildet, eben so wie das Niobium, zwei Chloride, in denen sich bei gleicher Menge von Metall, die Quantitäten von Chlor wie 1,5 zu 2 verhalten. Ausserdem wird die Ilmensäure häufig durch Titansäure, die ilmenige Säure häufig durch wolframige Säure vertreten. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass die Ilmensäure nach der Formel $\ddot{\text{Il}}$ und die ilmenige Säure nach der Formel $\ddot{\text{Il}}\text{I}$ zusammengesetzt sei. Das Atomgewicht des Ilmeniums wurde durch Analysen des ilmenigsauren Natrons = $\text{Na}_3\ddot{\text{Il}}_2$ und des weissen Ilmenchlorids = IlCl_2 gefunden.

Das wasserfreie ilmenigsaure Natron gab bei vier Analysen mit Salz von verschiedener Bereitung: 22,23, 22,42, 22,46 und 22,53 p. C., im Mittel also 22,41 p. C. Natron. Das Atomgewicht der ilmenigen Säure würde demnach nach diesen Versuchen 2030,12 und das des Ilmeniums 865,06 betragen.

Das weisse Chlorid enthielt bei zwei Versuchen, die mit den Chloriden aus der Säure des Samarskits und aus der Säure von Aeschynit angestellt wurden, in 100 Th.: 50,24 und 50,26 p. C., im Mittel also 50,25 p. C. Chlor. Hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Ilmeniums zu 876,94.

Als Mittel beider Zahlen erhält man also als Atomgewicht des Ilmeniums die Zahl 871,00.

Hiernach würden die bis jetzt untersuchten Verbindungen des Ilmeniums folgende Zusammensetzung haben:

<i>Ilmensäure</i> = $\ddot{\text{Il}}$	
	Berechnet.
1 $\ddot{\text{Il}}$ = 871,00	81,33
2 O = 200,00	18,67
$\ddot{\text{Il}}$ = 1071,00	100,00

Ilmenige Säure = Ti .

	Berechnet.
2H = 1742,00	85,31
3O = 300,00	14,69
Ti = 2042,00	100,00

Ilmenchlorid = TiCl_2 .

	Berechnet.	Gefunden. Aus Samarakit.	Aus Acschynit.	Aus Pyrochlor.
1H = 871,00	49,56	49,76	49,74	49,87
2Cl = 886,56	50,44	50,24	50,26	50,13
TiCl_2 = 1757,56	100,00	100,00	100,00	100,00

Ilmeniges Chlorid = Ti_2Cl_3 .

	Berechnet.	Gefunden.
2H = 1742,00		56,71
3Cl = 1329,84		43,29
Ti_2Cl_3 = 3071,84	100,00	100,00

Wasserfreies ilmenigsaures Natron = Na_2Ti_2 .

	Berechnet.	Gefunden.
		a. b. c. d.
2Ti = 4084,00	77,69	77,77 67,58 77,54 77,47
3Na = 1172,70	22,31	22,23 22,42 22,46 22,53
Na_2Ti_2 = 5256,70	100,00	100,00 100,00 100,00 100,00

19-fach gewässertes ilmenigsaures Natron = $\text{Na}_2\text{Ti}_2 + 19\text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet.	Gefunden.
		a. b.
Na_2Ti_2 = 5256,70	71,10	70,75 70,50
19H ₂ O = 2137,50	28,90	29,25 29,50
$\text{Na}_2\text{Ti}_2 + 19\text{H}_2\text{O}$ = 7394,20	100,00	100,00 100,00

Wasserfreies ilmensaures Natron = Na_2Ti .

	Berechnet.	Gefunden.
		Aus Acschynit. Aus Samarskit.
		a. b.
4Ti = 4284,00	78,52	78,96 79,16
3Na = 1172,70	21,48	21,04 20,84
Na_2Ti = 5456,70	100,00	100,00 100,00

20-fach gewässertes ilmensaures Natron = $\text{Na}_2\text{Il}_4 + 20\text{H}$.

	Berechnet.	Gefunden.	
		a.	b.
$\text{Na}_2\text{Il}_4 =$	5456,70	70,81	70,75
$20\text{H} =$	2250,00	29,19	29,23
$\text{Na}_2\text{Il}_4 + 20\text{H} =$	7706,70	100,00	100,00

Ausser diesen Verbindungen wurde auch noch Ilmenium und Schwefelilmenium dargestellt.

Das Ilmenium bildet sich beim Erhitzen von Chlorilmenium in einem Strome von trockenem Ammoniak. Man erhält dabei ein schwarzes Pulver, welches grosse Aehnlichkeit mit Silicium hat. Wenn man dasselbe in die Flamme einer Weingeistlampe bringt, so entzündet es sich und verglimmt wie Zunder zu weisser ilmeniger Säure. Das Schwefelilmenium kann wie das Schwefeltantal am besten durch Glühen von ilmeniger Säure in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff dargestellt werden. Es bildet ein graphitähnliches, graues, abfärbendes Pulver. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Schwefelilmenium und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefelsäurehaltiger ilmeniger Säure, die nach starkem Glühen reine ilmenige Säure zurücklässt. 82,50 Theile Schwefelilmenium gaben dabei 75,00 Theile ilmenige Säure. Da diese 63,98 Theile Ilmenium enthalten, so bestehen 100 Schwefelilmenium aus:

Ilmenium	77,55
Schwefel	22,45
	100,00

Eine solche Verbindung entspricht der Formel Il_2S ; diese giebt nämlich:

	Berechn.	Gefund.
$4\text{Il} =$	3484,00	77,64
$3\text{S} =$	1003,75	22,36
$\text{Il}_2\text{S} =$	4487,75	100,00

Das Schwefelilmenium hat demnach eine ähnliche stöchiometrische Constitution, wie das Schwefeltantal, und ist dem blauen Wolframoxyde äquivalent zusammengesetzt.